

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS






IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Surface demoisturizing c mposition and use thereof

Patent number: FR2522007
Publication date: 1983-08-26
Inventor: DUPUIS GERARD; LANTZ ANDRE; MATHAIS HENRI
Applicant: UGINE KUHLMANN (FR)
Classification:
 - international: C09K3/18; B01F17/14
 - european: C03C23/00K; C09K3/18; C23G5/028D; F26B5/00B
Application number: FR19820002923 19820223
Priority number(s): FR19820002923 19820223

Also published as:

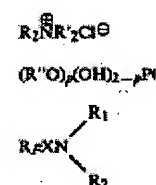
 EP0090677
 US4594177
 JP5815630
 ES8404397
 EP0090677

more >>

Abstract not available for FR2522007

Abstract of correspondent: **US4594177**

Demoisturizing composition used for the displacement of liquid water, comprising a chlorofluorocarbon that is liquid at room temperature, containing a surface-active agent responding to the formula: in which R is an alkyl group in C6-C18 R' is an alkyl group in C1 to C2 R'' is an alkyl group in C1 to C18 p is a value ranging between 1 and 2 characterized in that the surface-active composition is prepared by mixing the following three constituents: (R''O)_p(OH)₂-pPO₂H where RF represents a straight or branched perfluorinated alkyl chain of formula C_qF_{2q+1} in which q is a whole number ranging between 2 and 20 and where X is a divalent bond group that may be partially halogenated and R1 and R2 represent a hydrogen atom, an alkyl radical or a hydroxyalkyl radical, containing less than 6 carbon atoms.



A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 82 02923

⑤④ Composition pour le démoufflage des surfaces.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 K 3/18; B 01 F 17/14.

②② Date de dépôt..... 23 février 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 26-8-1983.

⑦① Déposant : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN. — FR.

⑦② Invention de : André Lantz, Henri Mathais et Gérard Dupuis.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Nicole Bernard, PCUK Produits Chimiques UGINE Kuhlmann,
Tour Manhattan, Cedex 21, 92087 Paris La Défense 2.

La présente invention concerne une composition permettant d'effectuer l'élimination de l'eau qui se trouve sur des surfaces mouillées.

Il est connu que l'on peut éliminer l'eau de certaines surfaces mouillées par des procédés consistant à mettre celles-ci en contact avec des liquides organiques denses non miscibles à l'eau et contenant éventuellement un agent tensio-actif dont le but est de déplacer l'eau, qui vient flotter à la surface du liquide. Le liquide organique est mis en contact avec les surfaces à traiter par exemple par pulvérisation, par application au pinceau, par aspersion ou par immersion des surfaces dans le liquide. Dans ce dernier cas qui correspond à la majorité des installations industrielles, il est utile d'agiter le bain liquide par ébullition de celui-ci, par des moyens mécaniques ou à l'aide d'ultra-sons.

Le solvant fluoré habituellement utilisé pour le déplacement de l'eau de la surface des articles, c'est-à-dire le solvant de démouillage habituellement utilisé est le trichloro-1,1,2 trifluoro 1,2,2 éthane contenant un ou plusieurs tensio-actifs. On préfère en général utiliser les agents tensio-actifs à des concentrations de l'ordre de 0,01 à 1 % en poids. L'art antérieur enseigne que le déplacement d'eau par des liquides denses contenant des agents tensio-actifs s'effectue par adsorption de l'agent tensio-actif sur les surfaces à démouiller pour les rendre non mouillables par l'eau. L'eau se rassemble ensuite sous forme de gouttelettes qui montent à la surface et forment une couche d'eau séparable.

Le brevet français 1 541 592 décrit un procédé et un dispositif de démouillage en continu qui consiste à mettre en contact les articles avec le liquide de démouillage par immersion des articles dans une zone turbulente d'un bain, à permettre à l'eau déplacée de flotter à la surface du liquide de déplacement dans une zone de repos dans le même bain

- 2 -

et à séparer ensuite l'eau déplacée du liquide de démouillage. Le solvant de démouillage utilisé dans ce procédé a été décrit dans le brevet français 1 515 393 et est constitué de trichloro 1,1,2 trifluoroéthane contenant 0,5 à 3 % en poids d'un agent tensio-actif obtenu en neutralisant un mélange de phosphates de mono et de dialcoyle avec une amine aliphatique saturée en particulier des octylphosphates d'éthyl-2 hexylamine. Ce liquide de déplacement de l'eau ne donne cependant pas entière satisfaction et différents autres types de tensio-actifs ont été préconisés. Ainsi, le brevet français 2 040 733 décrit l'utilisation comme agents tensio-actifs de sels d'amine du type dioléate de N-oléylpropylènediamine et le brevet français 2 205 562 l'utilisation de diamides du type dioléyl-oléylamidopropylène amide. Le brevet français 2 217 045 décrit l'emploi de tensio-actifs cationiques dérivés de l'imadoline. Les compositions contenant l'un de ces trois derniers types d'agents tensio-actifs donnent des résultats satisfaisants au séchage mais elles présentent l'inconvénient de former une émulsion quand on les mélange avec de l'eau et ces émulsions sont difficilement et très lentement séparables en deux phases. Cette caractéristique réduit considérablement leur utilité pratique en particulier dans le cas d'un procédé de séchage en continu au cours duquel la composition de démouillage est recyclée.

Une bonne composition de démouillage doit répondre en particulier aux trois critères suivants :

1) La composition doit permettre de réaliser un séchage efficace d'objets de natures différentes. Elle doit convenir aussi bien aux objets métalliques aux surfaces en verre ou en matières réfractaires aux pierres précieuses qu'aux matières plastiques non attaquables par ces compositions. L'élimination ou le déplacement de l'eau doivent être aussi rapides et aussi complets que possible.

2) La composition démouillante ne doit pas former

- 3 -

d'émulsion par mise en contact avec de l'eau ou si tel n'est pas le cas l'émulsion formée doit être facilement et rapidement séparable en deux phases. Ce critère est très important car dans le cas de la formation d'une émulsion difficile à
 5 séparer en deux phases, l'élimination de la couche aqueuse au cours du procédé de séchage serait très difficile et risquerait d'entraîner une partie de la composition démoillante émulsionnée dans l'eau.

3) Afin que la composition de démoillage ne
 10 s'appauvrisse pas au cours du fonctionnement, il est très important que l'agent tensio-actif ne s'extrait pas avec l'eau ou que cette extraction reste très faible. Il faut donc que le tensio-actif ait une affinité plus grande pour le solvant halogéné que pour l'eau.

15 Le brevet américain 4 182 687 décrit une composition de démoillage qui répond à ces trois critères. Cette composition est constituée d'un fluorochlorocarbure, en fait principalement de trichloro 1,1,2 trifluoro 1,2,2 éthane contenant un agent tensio-actif dont la partie cationique
 20 a pour formule :

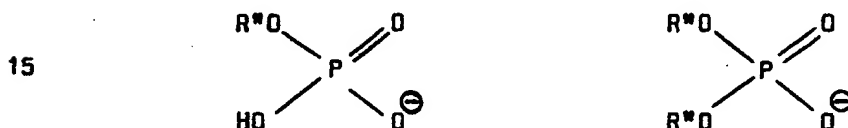


dans laquelle :

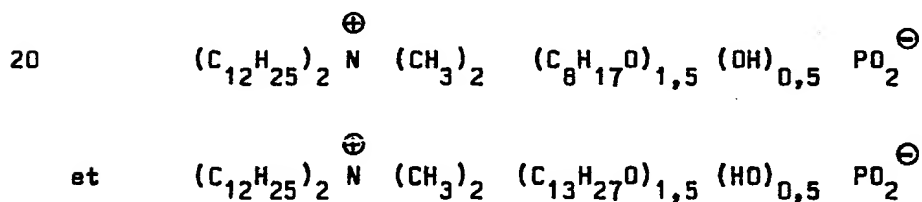
m = 2 ou 3
 n = 1 ou 2
 25 m + n = 4
 R = alcoyle en C₆ à C₁₈
 R' = groupe alcoyle C₁ à C₂

La partie anionique de la formule de l'agent tensio-actif peut être très variée mais les auteurs ont découvert qu'il existe une corrélation entre les dimensions
 30 de la partie anionique et les valeurs de m et de n, c'est-à-

dire les dimensions de la partie cationique. Des anions aussi divers que les halogénures, les alcoylphosphates, les alkyl-carboxylates, les alkyl ou les arylsulfonates, les alkylsulfates ou les sulfosuccinates sont utilisables, mais les
 5 meilleurs résultats ont été obtenus avec les phosphates de mono et de dialcoyle. Il a par ailleurs été montré que si les propriétés de déplacement de l'eau sont en général bonnes pour n'importe quel couple de cations et d'anions, l'obtention d'une composition présentant par ailleurs une bonne ré-
 10 sistance à l'extraction du tensio-actif par l'eau et ne formant pas d'émulsion au cours de son utilisation ne peut être réalisée qu'avec certains couples cations-anions. Ainsi dans le cas des anions préférés dans le brevet ci-dessus, c'est-à-dire les mélanges de phosphates de mono et de dialcoyle :



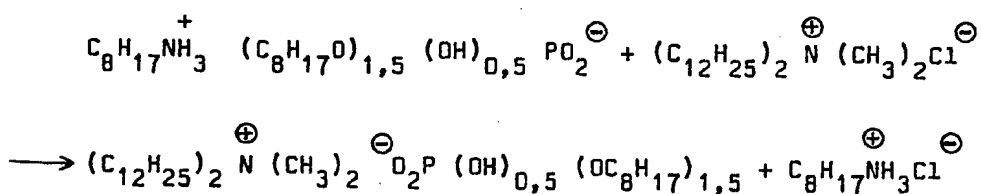
le radical R^m est un groupe alcoyle de C_1 à C_{18} , lorsque $m = 3$ et un groupe alcoyle de C_8 à C_{18} quand $m = 2$. Les produits préférés du brevet ci-dessus sont les compositions contenant un agent tensio-actif répondant aux formules :



et plusieurs exemples de ce brevet montrent que les hexyl-phosphates (ex. 27) ou les butylphosphates (ex. 26, 28, 32) du même ammonium quaternaire ou du même type d'ammonium qua-
 25 ternaire ($m = 2$) ne sont pas utilisables car les compositions

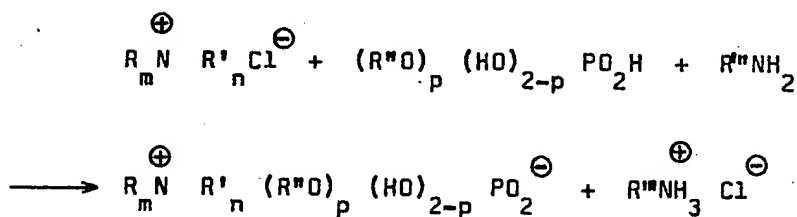
forment avec l'eau des émulsions très difficilement séparables en deux phases.

L'agent tensio-actif plus spécialement utilisé dans les compositions décrites dans ce brevet n'étant pas un produit industriel facilement disponible, l'auteur a pu montrer qu'il peut être formé in situ à partir de produits commerciaux conformément à l'équation suivante :



10 Une composition contenant des quantités stoechiométriques de chlorhydrate d'ammonium quaternaire, d'octylphosphate et d'octylamine fournit ainsi les mêmes résultats au cours du procédé de séchage qu'une composition contenant uniquement l'octylphosphate d'ammonium quaternaire.

15 Etudiant plus en détail le mode de préparation de ces alcoylphosphates d'ammonium quaternaire selon la méthode décrite dans le brevet américain ci-dessus c'est-à-dire :



20 où p est une valeur comprise entre 1 et 2, la demanderesse a constaté que les propriétés finales des compositions de démouillage contenant les tensio-actifs ainsi préparés dépendent de la nature de l'amine $\text{R}'''\text{NH}_2$. Il a ainsi été constaté que si le tensio-actif est fabriqué à l'aide d'une amine

25 fluorée $\text{R}_\text{F}\text{XN} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$ dans laquelle le groupe R_F représente

- 6 -

une chaîne aliphatique perfluorée et X un groupe de liaison bivalent, les propriétés de séchage de la composition finale sont très voisines de celles obtenues lorsque le tensio-actif est préparé à l'aide d'une amine aliphatique classique
 5 telle que l'octylamine utilisée dans le brevet américain, mais les propriétés d'extrahibilité par l'eau et surtout d'émulsification avec l'eau sont améliorées.

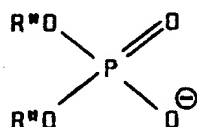
La présente invention concerne une composition de démouillage ne fournissant pas d'émulsions stables avec
 10 l'eau constituée essentiellement d'un chlorofluorocarbure liquide à température ambiante, de préférence le trichloro 1, 1,2 trifluoro 1,2,2 éthane et d'un agent tensio-actif dont la partie cationique répond à la formule :



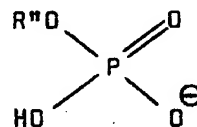
15 R est un groupe alcoyle C_6 à C_{18}

R' est un groupe alcoyle C_1 à C_2

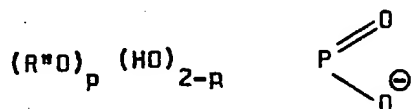
et la partie anionique un alcoylphosphate de formule :



ou

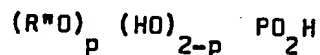


ou d'un mélange de ces deux alcoylphosphates c'est-à-dire
 20 d'un alcoylphosphate de formule :

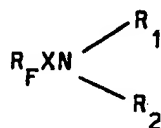


où p est une valeur comprise entre 1 et 2 et où R^* est un groupement alcoyle C_1 à C_{18} . La composition tensio-active

conforme à l'invention est caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par réaction du chlorhydrate d'ammonium quaternaire $R_2N^+ R'_2 Cl^-$ avec l'acide alcoylphosphorique

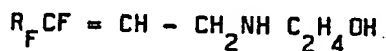
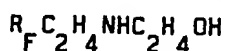
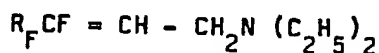
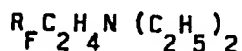
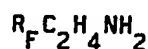


5 en présence d'une amine fluorée répondant à la formule :

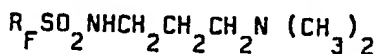
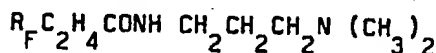
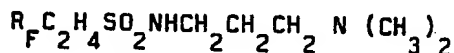
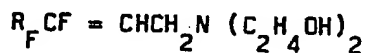
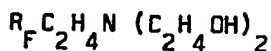


où R_F représente une chaîne perfluorée $C F_{q 2q+1}$ linéaire ou ramifiée dans laquelle q est un nombre entier compris entre 2 et 20, X est un groupe de liaison bivalent, éventuellement
10 partiellement halogéné et R_1 et R_2 représentent l'hydrogène, un radical alcoyle ou un radical hydroxyalcoyle. Les amines utilisables peuvent être des amines primaires, secondaires ou tertiaires dont certaines, de façon non limitative, sont par exemple :

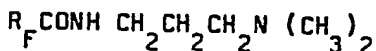
15



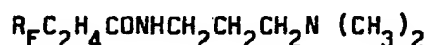
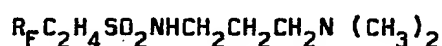
20



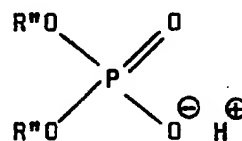
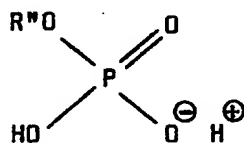
25



Ces amines peuvent être fabriquées selon des méthodes connues et décrites par exemple dans les brevets français 1 532 284, 1 588 865, 2 102 753, 2 088 594 ou 2 086 904 ou dans les brevets américains 2 764 202 ou 2 759 019. Les amines préférées de l'invention sont les produits répondant à la formule :

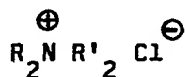


Les acides alcoylphosphates conformes à l'invention sont de préférence les produits commerciaux constitués de mélange d'acide monoalcoyl phosphorique et d'acide dialcoyl-phosphorique :



où R'' représente un radical alcoyle de C₁ à C₁₈. La proportion pondérale des deux acides est en général comprise entre 60/40 et 40/60. Les produits préférés de l'invention sont des sels mélangés où R'' représente un groupe butyle, hexyle, éthylinexyle, octyle ou tridécyne.

Les chlorures d'ammonium quaternaires utilisables dans le procédé de l'invention, c'est-à-dire :



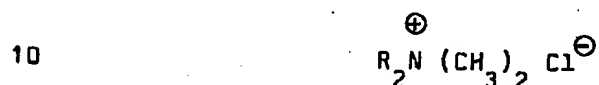
où R = alcoyl C₆ à C₁₈

R' = alcoyl C₁ à C₂

- 9 -

sont aussi disponibles dans le commerce et on préfère particulièrement les produits où R' est un groupe méthyle et R un groupe $C_{12}H_{25}$ ou $C_{18}H_{37}$.

Les produits commerciaux sont en fait en général
 5 obtenus à partir des acides gras et sont dans ce cas des mélanges de différents homologues dont la composition dépend de la matière première utilisée. Ainsi la société PIERREFITTE-AUBY commercialise sous le nom de NORAMIUM M 2C et NORAMIUM M2 SH des produits répondant à la formule :



où les compositions pondérales de la chaîne grasse sont les suivantes :

		NORAMIUM M2C	NORAMIUM M2SH
15	C_8	3 %	
	C_{10}	6 %	
	C_{12}	56 %	0,1 %
	C_{14}	18 %	0,9 %
	C_{16}	10 %	28 %
20	C_{18} saturé	2 %	71 %
	C_{18} insaturé	5 %	

Ces produits conviennent parfaitement à l'invention.

Au cours de la préparation de la composition tensio-
 25 active par mélange dans le chlorofluorocarbure des trois constituants, c'est-à-dire du chlorure d'ammonium quaternaire, de l'acide alcoylphosphorique et de l'amine fluorée, il se forme du chlorhydrate de l'amine fluorée qui en fonction de sa so-

lubilité dans le milieu peut soit rester soluble, soit précipiter partiellement. Dans le cas des amines fluorées fournissant un chlorhydrate insoluble le mélange peut être utilisé tel quel pour le démouillage et dans ce cas le

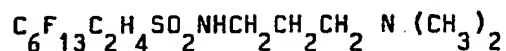
5 chlorhydrate d'amine est progressivement éliminé par dissolution dans l'eau au cours du procédé de séchage. On a cependant intérêt à éliminer le chlorhydrate formé par exemple par filtration de façon à pouvoir disposer d'une composition de démouillage parfaitement homogène. Cette filtration

10 du chlorhydrate d'amine ou de la partie du chlorhydrate d'amine qui a précipité dans le milieu peut être faite sur la composition finale de démouillage contenant la quantité requise d'agent tensio-actif et cette composition peut ainsi être directement utilisée dans le procédé de séchage après

15 filtration. L'élimination éventuelle du chlorhydrate d'amine insoluble peut aussi et de préférence être réalisée sur une solution concentrée de la même composition tensio-active, la solution finale de démouillage étant obtenue à partir de cette solution concentrée et filtrée, par dilution avec le

20 chlorofluorocarbure. Il est ainsi possible de préparer des compositions de trichloro 1,1,2 trifluoroéthane contenant par exemple 10 à 30 % de la composition tensio-active c'est-à-dire du mélange du chlorhydrate d'ammonium quaternaire, de l'acide ou des acides alcoylphosphoriques et de l'amine fluo-

25 rée. Au bout de quelques heures de repos la solution peut être filtrée et on obtient ainsi le chlorhydrate d'amine dont la quantité dépend essentiellement de la nature de l'amine fluorée. Ainsi dans le cas de l'amine de formule :



30 on récupère par filtration environ 50 % de la quantité théorique de chlorhydrate d'amine et dans le cas de l'amine :



le chlorhydrate reste entièrement en solution. Après séparation par filtration du chlorhydrate d'amine la solution peut être diluée avec du trichlorotrifluoroéthane de façon à ce que la concentration en agent tensio-actif corresponde à celle
5 requise pour les opérations de démouillage. La dilution de la solution concentrée permet d'obtenir une composition liquide parfaitement homogène, utilisable pour les opérations de séchage.

La quantité d'agent tensio-actif dissoute dans le
10 chlorofluorocarbure et donnant lieu à de bonnes propriétés de séchage peut être très faible. Elle est en général comprise entre 0,05 et 5 g d'agent tensio-actif par litre de chlorofluorocarbure, de préférence entre 0,1 et 2,5 g par litre.

15 L'efficacité des compositions de démouillage selon la présente invention peut être déterminée par un certain nombre de tests caractéristiques du comportement de ces compositions dans les machines industrielles de séchage. Ces tests sont les suivants :

- 20
- test de séchage de verre fritté
 - test d'émulsionnement
 - test d'extractibilité par l'eau

Les modes opératoires utilisés pour ces différents tests sont les suivants :

25

1) TEST DE SECHAGE DE VERRE FRITTE

Une capsule en verre fritté pesant 3,2 g est parfaitement nettoyée à l'aide d'un mélange sulfochromique, puis lavée à l'eau et séchée. La capsule est ensuite trempée pendant 1/4 heure dans de l'eau distillée puis plongée pen-
30 dant quatre minutes dans 50 ml de la composition de démouillage, maintenue à reflux. La capsule est ensuite trempée dans 50 ml de méthanol anhydre pendant 1/2 heure. Les déterminations des teneurs en eau du méthanol (méthode de KARL FISCHER) avant et après trempage de la capsule permettent de calculer

la quantité d'eau non éliminée par le séchage. Lorsqu'un tel test de séchage est réalisé avec du trifluorotrichloro-éthane ne contenant pas d'agent tensio-actif, la quantité d'eau non éliminée par le traitement est voisine de 400 -
5 450 mg. Les compositions selon l'invention dont les résultats sont indiqués dans les exemples ci-dessous ne laissent qu'environ 30 à 50 mg d'eau sur le fritté.

2) TEST D'EMULSIONNEMENT

50 ml de la composition de démouillage sont énergiquement agitées avec 20 ml d'eau pendant 30 secondes dans
10 une éprouvette graduée. On laisse ensuite reposer l'émulsion de façon à ce qu'elle se sépare en deux phases et on relève en fonction du temps les volumes des deux phases qui sont parfaitement limpides. Ce test permet ainsi de déterminer la
15 vitesse de séparation de l'émulsion en deux phases et permet aussi de vérifier quelle est la phase (aqueuse ou organique) qui se sépare le mieux.

3) TEST D'EXTRACTIBILITE

200 ml de composition de démouillage contenant
20 0,5 % en poids d'agent tensio-actif sont traités deux fois avec 20 ml d'eau distillée en laissant s'écouler suffisamment de temps pour obtenir une décantation parfaite. Par évaporation de la composition restante et pesée du résidu après séchage à 70° pendant 24 heures, on détermine la teneur en
25 agent tensio-actif de la composition après extraction à l'eau. Par comparaison avec un essai témoin, c'est-à-dire par détermination de l'extrait sec d'une composition identique n'ayant pas été lavée à l'eau, on peut déterminer le pourcentage de produits tensio-actifs extraits par l'eau.

30 L'efficacité de démouillage des compositions selon l'invention, c'est-à-dire la faculté de déplacer l'eau des surfaces des objets est excellente et ne dépend pas de

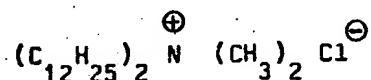
la méthode de préparation des compositions. Des teneurs très faibles en agent tensio-actif, même inférieures à 0,1 g/l sont déjà très efficaces. Les compositions à base d'alcoyl-phosphates d'ammonium quaternaire sont en particulier beaucoup plus performantes que les compositions à base d'alcoyl-phosphates d'amine utilisées largement dans la plupart des installations industrielles de démouillage. Ce dernier type d'agent tensio-actif n'a en effet qu'une faible efficacité de séchage mais a l'avantage de ne former que des émulsions se séparant très facilement en deux phases, ce qui leur a permis de s'imposer sur le marché. Les compositions tensio-actives selon l'invention et préparées selon le procédé de l'invention permettent de combiner une bonne efficacité de démouillage, une faible extractibilité par l'eau et une faible tendance à l'émulsionnement.

Les compositions selon l'invention sont en général utilisées à des concentrations comprises entre 0,05 et 5 g de matière tensio-active par litre de solvant de préférence entre 0,1 et 1 g/l. La matière tensio-active est préparée en mélangeant le chlorure d'ammonium quaternaire, l'acide alcoyl-phosphorique et l'amine fluorée de préférence en quantités stoechiométriques mais un excès ou un défaut de l'un des trois réactifs ne nuit pas fondamentalement au procédé de démouillage. Les surfaces desquelles l'eau peut être éliminée au moyen des compositions selon l'invention, ne sont pas limitées à une matière particulière telle que le verre par exemple. Bien que ces compositions donnent en particulier d'excellents résultats pour le séchage du verre, elles sont aussi utilisables pour n'importe quelle substance solide, insoluble, non attaquable par ces compositions. De telles substances peuvent être des surfaces métalliques, des métaux ferreux, des aciers inoxydables, le nickel et ses alliages, le chrome et ses alliages, le cuivre, les laitons, les bronzes, le cadmium, les métaux à base d'argent, d'or, de platine,

de titane, etc... D'autres surfaces qui peuvent être traitées pour l'élimination de l'eau comprennent par exemple les matières réfractaires, telles que l'alumine, la silice, la magnésie, ou les matières plastiques comme par exemple les
 5 polyamides, le polyéthylène, le polypropylène, les polycarbonates et les matières du même genre.

Les exemples suivants ont pour but d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter. Ces exemples ont été effectués avec les acides alcoylphosphoriques et chlorure d'ammonium quaternaire suivants :

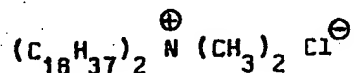
- chlorure de diméthyl dilauryl ammonium



commercialisé par la société PIERREFITTE-AUBY sous le nom de NORAMIUM M 2C. Le produit commercial est à 75 % de matière
 15 active dans l'isopropanol, contient 0,161 équivalent chlorure pour 100 g et est constitué d'un mélange de différents homologues dans lequel la répartition des chaînes grasses est la suivante :

20	C_8	3 %
	C_{10}	6 %
	C_{12}	56 %
	C_{14}	18 %
	C_{16}	10 %
25	C_{18} saturé	2 %
	C_{18} insaturé	5 %

- chlorure de diméthyl distéaryl ammonium



commercialisé par PIERREFITTE-AUBY sous le nom de NORAMIUM

M 25H. Le produit commercial contient 75 % de matière active, 0,135 équivalent chlorure pour 100 g et a une répartition des chaînes grasses correspondant à :

5	C_{12}	0,1 %
	C_{14}	0,9 %
	C_{16}	28 %
	C_{18}	71 %

- acide butylphosphorique $(C_4H_9O)_{1,5} (OH)_{0,5} PO_2H$

Le produit utilisé est commercialisé par P C U K et présente les indices d'acidité suivants :

acidité forte 0,566 équivalents pour 100 g
acidité faible 0,276 " pour 100 g

ce qui correspond à un mélange contenant environ 40 % d'acide monobutylphosphorique et 60 % d'acide dibutylphosphorique.

15 - acide octylphosphorique $(C_8H_{17}O)_{1,5} (HO)_{0,5} PO_2H$

Produit commercialisé par P C U K ayant les indices d'acidité suivants :

acidité forte 0,378 équivalents pour 100 g
acidité faible 0,222 " pour 100 g

20 ce qui correspond à un mélange de 47 % d'acide mono-octyl et de 42 % d'acide dioctylphosphorique.

Tous les essais ci-dessous ont été effectués en utilisant comme chlorofluorocarbure liquide le trichloro 1,1,2 trifluoro 1,2,2 éthane ou FORANE 113 (F 113) marque déposée par la demanderesse.

25 Les exemples 1, 2, 5, 15 ne sont pas représentatifs de l'invention et concernent au contraire des compositions qui ont déjà été décrites dans l'art antérieur. Ces

exemples permettent de mieux montrer la supériorité des produits selon l'invention.

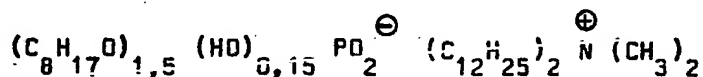
EXEMPLE 1

Cet exemple correspond à la composition protégée par le brevet français 1 515 393. Une solution de FORANE 113, marque déposée par P C U K, contenant 1 g/l d'octylphosphate d'éthyl-2 hexylamine a été préparée en mélangeant 1 partie d'éthyl-2 hexylamine avec 2,05 parties d'acide octylphosphorique dans du F 113 de façon à avoir une concentration de 1 g/l. Cette composition a fourni les résultats suivants au cours de nos trois tests :

- test de séchage à 1 g/l pendant 4 minutes : 328 mg d'eau non éliminée,
- test d'émulsification : séparation totale en 50 ml de phase inférieure et 20 ml de phase supérieure limpides en moins de 1 min.,
- test d'extratibilité : 11 % de produit extrait à l'eau.

EXEMPLE 2

Cet exemple correspond à une composition décrite dans le brevet américain 4 182 687. On a préparé une solution contenant un agent tensio-actif répondant à la formule :



en dissolvant dans 900 g de F 113 :

- 61 g de NORAMIUM M2C
- 26 g d'acide octylphosphorique
- 12,7 g d'éthyl-2 hexylamine

- 17 -

Cette solution à 8,5 % d'extrait sec ne donne lieu à aucune précipitation et a été diluée à 0,5 % et 0,85 g/l de façon à pouvoir effectuer les tests de démouillage.

- test de séchage à 0,85 g/l pendant 4 minutes :
5 30 mg eau non éliminée,

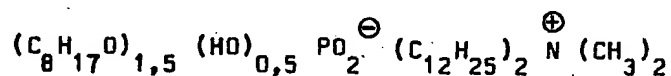
- test d'émulsification à 0,85 g/l

	durée	Volumen des phases limpides	
		<u>Phase inférieure</u>	<u>Phase supérieure</u>
10	8 min.	44	8
	30	48	15
	60	49	18

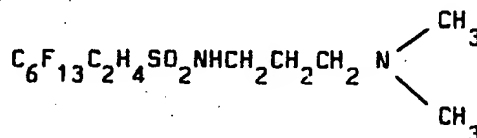
- test d'extractibilité : 17,5 % de produit extrait à l'eau.

EXEMPLE 3

15 On a préparé une composition contenant un tensio-actif répondant à la formule :



c'est-à-dire identique à celui de l'exemple 2, mais préparé en remplaçant l'éthyl-2 hexylamine par une amine fluorée de
20 formule :



Pour ce faire on a mélangé dans 150 g de F 113 des quantités stoechiométriques des trois réactifs, c'est-à-dire :

- 18 -

9,48 g de NORAMIUM M2C

4,04 g d'acide octylphosphorique

7,83 g de $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$

La solution initiale se trouble assez rapidement
 5 et après filtration après 24 heures de repos on a obtenu
 4,8 g d'un solide cristallisé blanc qui a été identifié
 comme étant le chlorhydrate de l'amine fluorée. La quantité
 de chlorhydrate éliminé par filtration correspond à 57 % en
 mole de l'amine fluorée engagée.

10 Le filtrat, parfaitement limpide, peut être dilué
 sans donner lieu à une nouvelle précipitation de chlorhydrate.

Les tests ont donné les résultats suivants :

- test de séchage à 0,85 g/l (4 min.) : 27 mg
 d'eau non éliminée,
- 15 - test d'extractibilité : 2 % de produit extrait
 à l'eau,
- test d'émulsionnement à 0,85 g/l

	Durée	Volumes des phases limpides	
		<u>Phase inférieure</u>	<u>Phase supérieure</u>
20	3 min.	45	10
	8 min.	49	19
	15 min.	50	20

EXEMPLE 4

Une composition semblable à celle de l'exemple 3
 25 a été faite en engageant :

8,3 g NORAMIUM M2 C

4,03 g acide octylphosphorique

7,83 g $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$

Cette composition contient 0,88 mole de NORAMIUM M2 C par

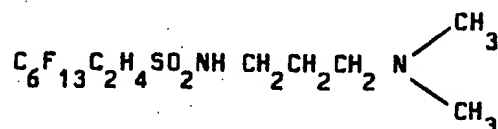
mole d'acide octylphosphorique et par mole d'amine. On a récupéré par filtration 4,8 g de chlorhydrate d'amine fluo-
rée.

Cette composition a fourni les résultats suivants :

- 5 - Test de séchage à 0,85 g/l : 27 mg d'eau non éliminées.
- Test d'émulsionnement à 0,85 g/l

	Durée	Volumes des phases limpides	
		Phase inférieure	Phase supérieure
10	3	40	17
	8	49	19
	15	50	20

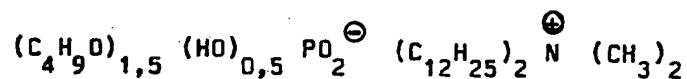
La comparaison des essais 2, 3 et 4 permet de constater que le remplacement de l'éthyl-2 hexylamine par
15 l'amine de formule :



ne modifie pas l'efficacité du séchage proprement dit, mais diminue la susceptibilité d'extraction à l'eau du tensio-actif et surtout améliore de façon notable et importante la sépara-
20 tion en deux phases de l'émulsion éventuellement formée.

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne une composition contenant un tensio-actif répondant à la formule :



25 préparé selon les indications du brevet américain 4 182 687. Une telle composition est cependant en dehors du cadre de

- 20 -

l'invention de ce brevet américain en raison de sa grande facilité à former des émulsions.

Pour préparer cette composition, on a mélangé dans du F 113 les quantités suivantes des trois produits :

- 5 9,48 g NORAMIUM M2 C
 2,69 g acide butylphosphorique
 1,95 g éthyl-2 hexylamine

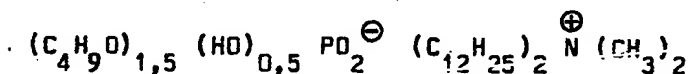
Après dilution à 0,5 % et 850 mg/l les tests ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- 10 - Test de séchage à 0,85 g/l (4 min.) : 34 mg
 eau non éliminée.
 - Test d'extractibilité : 27 % de produit extrait
 à l'eau.
 - Test d'émulsionnement à 0,85 g/l.

15	Durée	Volumes des phases limpides	
		<u>Phase inférieure</u>	<u>Phase supérieure</u>
	8 min.	35	2
	30 min.	43	2
	60 min.	45	2

20 EXEMPLE 6

On a préparé une composition de dé mouillage contenant le même tensio-actif que celui de l'essai 5, c'est-à-dire :



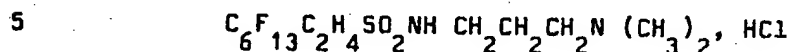
mais en utilisant l'amine fluorée $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 25 à la place de l'éthyl-2 hexylamine.

On a ainsi mélangé :

- 50 g NORAMIUM M 2 C
 14,2 g acide butylphosphorique
 41,3 g $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 30 600 g Forane 113

- 21 -

Les quantités utilisées correspondent aux quantités stoechiométriques. Après 10 heures de repos à température ambiante, le mélange a été filtré et on a obtenu 22,3 g de chlorhydrate d'amine identifié comme étant :



Le filtrat a ensuite été complété à 707 g avec du Forane 113 de façon à donner une solution concentrée à 10 % de matière active. Les solutions diluées nécessaires au procédé de démouillage ont été préparées à partir de cette solution concentrée et étaient parfaitement limpides. Les résultats des tests sont les suivants :

- Test de séchage

0,85 g/l (4 min.) 33 mg d'eau non éliminée

0,085 g/l (4 min.) 33 mg d'eau non éliminée

15 0,85 g/l (10 min.) 30 mg d'eau non éliminée

- Test d'extractibilité : 3,25 % de produit extrait à l'eau.

- Test d'émulsionnement à 0,85 g/l

Durée	Volumes des phases limpides	
	<u>Phase inférieure</u>	<u>Phase supérieure</u>
3 min.	46	19
5	46	19,5
8	47	20
15	48	20

25 EXEMPLES 7 à 10

On a préparé des compositions de démouillage contenant le même agent tensio-actif que celui de l'exemple 6, préparé selon la même méthode et avec la même amine fluorée $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, les quantités respectives

- 22 -

des différents réactifs étant variables.

	Ex. 7		Ex. 8		Ex. 9		Ex. 10	
	g	mole	g	mole	g	mole	g	mole
Noramium M 2 C	8,32	0,88	10,6	1,12	9,46	1	9,46	1
5 Ac. butylphosphorique	2,69	1	2,69	1	2,69	1	2,69	1
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,82	1	7,82	1	5,86	0,75	3,90	0,5
Forane 113	150		150		150		150	
10 Poide de chlorhydrate filtré	4,2		4,5		4,2		3,5	

Les différents tests ont fourni les résultats suivants :

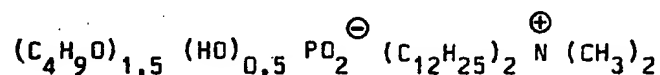
- Test de séchage à 0,85 g/l pendant 4 minutes

	<u>Ex. 7</u>	<u>Ex. 8</u>	<u>Ex. 9</u>	<u>Ex. 10</u>
15 Quantité d'eau non éliminée en mg	33	23	45	20

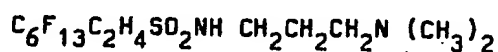
- Test d'émulsionnement à 0,85 g/l

Durée		Volumes des phases limpides							
en minutes		<u>Phase inférieure</u>				<u>Phase supérieure</u>			
		<u>Ex. 7</u>	<u>Ex. 8</u>	<u>Ex. 9</u>	<u>Ex. 10</u>	<u>Ex. 7</u>	<u>Ex. 8</u>	<u>Ex. 9</u>	<u>Ex. 10</u>
20	3	45	47	45		19	18	17	
	5	46	48		15	19,5	19		7
	8	47	48	47	23	20	20	19	10
	15	48	49	47		20	20	19,5	
	30				32				15

25 La comparaison des essais 5 et 6 à 10 permet de constater qu'une composition contenant l'agent tensio-actif :



n'est effectivement pas utilisable pour le démouillage lorsqu'elle est préparée par réaction du chlorhydrate, de l'acide butylphosphorique et d'octylamine comme indiqué dans le brevet américain 4 182 687 car elle forme avec l'eau une émulsion très difficilement séparable en deux phases. En revanche
 5 lors que ce même agent tensio-actif est obtenu par réaction en présence de :



la composition donne des émulsions qui se séparent très facilement et très rapidement en deux phases claires et limpides.
 10

EXEMPLES 11 à 14

Des compositions contenant le même agent tensio-actif que celui des exemples 5 à 10 ont été obtenues en faisant réagir le NORAMIUM M 2 C avec l'acide butylphosphorique en présence de différentes amines fluorées. Ces trois réac-
 15 tifs ont toujours été engagés en quantités stoechiométriques.

On a eu cours des 4 essais mélangé dans 150 g de F 113 :

20 9,46 g NORAMIUM M 2 C
 2,69 g acide butylphosphorique

et les quantités suivantes des différentes amines fluorées.

Ex. 11 : 8,3 g d'un mélange d'amine fluorée constitué de :

60 % $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
 25 40 % $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

Ex. 12 : 8,9 g d'un mélange d'amine de formule

$\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ contenant :

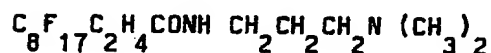
- 24 -

	1 % de produit avec $R_F = C_4F_9$	
	48 %	C_6F_{13}
	30 %	C_8F_{17}
	12 %	$C_{10}F_{21}$
5	5,5 %	$C_{12}F_{25}$
	2 %	$C_{14}F_{29}$
	1 %	$C_{16}F_{33}$
	0,5 %	$C_{18}F_{37}$

Ex. 13 : 7,8 g d'un mélange d'amine fluorée constitué de :

10	20 % de $C_8F_{17}C_2H_4N(C_2H_5)_2$
	80 % de $C_7F_{15}CF = CH - CH_2 - N(C_2H_5)_2$

Ex. 14 : 8,8 g d'une amine fluorée de formule :



La composition de l'exemple 11 est restée limpide
 15 tandis que les trois autres ont donné lieu à une précipitation
 du chlorhydrate d'amine qui a été éliminé par filtration. Les
 solutions concentrées ont ensuite été diluées à 0,85 g/l de
 matière active et ont été testées.

- Test de séchage à 0,85 g/l pendant 4 minutes

20		<u>Ex. 11</u>	<u>Ex. 12</u>	<u>Ex. 13</u>	<u>Ex. 14</u>
	Quantité d'eau non				
	éliminée en mg	37	44	31	28

- Test d'extractibilité

	Ex. 12 : 2 % de produit extrait à l'eau
25	Ex. 14 : 1 % " " " "

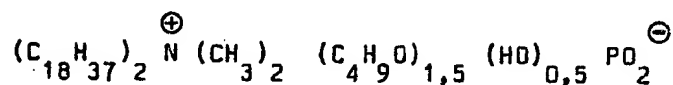
- 25 -

- Test d'émulsionnement à 0,85 g/l

Durée en minutes	Volumes des phases limpides								
	Phase inférieure				Phase supérieure				
	<u>Ex.11</u>	<u>Ex.12</u>	<u>Ex.13</u>	<u>Ex.14</u>	<u>Ex.11</u>	<u>Ex.12</u>	<u>Ex.13</u>	<u>Ex.14</u>	
5	3	42	44	30	47	12	15	3	19
	8	45	46	45	48	16	18	6	20
	30	46	48	47	49	17	19	15	20

EXEMPLE 15

Une composition contenant un agent tensio-actif de
10 formule :



a été préparée selon les indications du brevet américain
4 182 687 en mélangeant dans 150 g de Forane 113 :

15	NORAMIUM M 2 SH	11,3 g
	Acide butylphosphorique	2,7 g
	éthyl-2 hexylamine	1,97 g

Cette solution, légèrement trouble a été diluée à
0,5 % et 0,85 g/l afin de pouvoir effectuer les tests :

- Test de séchage à 0,85 g/l pendant 4 minutes :
- 20 29 mg d'eau non éliminée.
- Test d'extractibilité : 30 % de produit extrait
à l'eau.

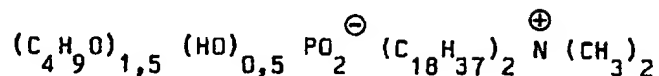
- Test d'émulsionnement à 0,85 g/l

Durée	Volume des phases limpides	
	<u>Phase inférieure</u>	<u>Phase supérieure</u>
3 min.	45	1
8	48	1
15	49	1

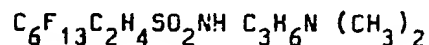
- 26 -

EXEMPLE 16

Une composition contenant le même tensio-actif que celui de l'exemple 15 c'est-à-dire :



5 a été préparée en remplaçant l'éthyl-2 hexylamine par l'amine fluorée de formule :



On a ainsi mélangé dans 150 g de Forane 113 :

10 11,3 g NORAMIUM M 2 SH
2,7 g Acide butyl phosphorique
7,83 g $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} (\text{CH}_3)_2$

La solution obtenue a été filtrée après 48 heures de repos et a été testée après dilution avec du F 113.

15 - Test de séchage à 0,85 g/l (4 minutes) : 38 mg d'eau non éliminée.
- Test d'extractibilité : 11 % de produit extrait à l'eau.

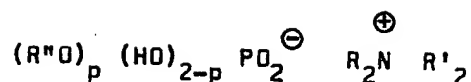
- Test d'émulsionnement à 0,85 g/l

20	Durée	Volume des phases limpides	
		<u>Phase inférieure</u>	<u>Phase supérieure</u>
	3 minutes	50	20

En résumé, les exemples représentatifs et comparatifs ci-dessus illustrent bien l'invention et permettent de se rendre compte que lorsque la composition tensio-active ré-

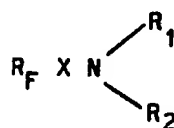
25 pondant à la formule :

- 27 -



où R, R', R'' et p ont les significations indiquées ci-dessus, est préparée par réaction du chlorhydrate d'ammonium quaternaire $R_2N^{\oplus} R'_2 Cl^{\ominus}$ avec l'acide alcoyl phosphorique

5 $(R''O)_p (HO)_{2-p} PO_2H$ en présence d'une amine fluorée :



les propriétés requises pour assurer un bon séchage sont nettement meilleures que lorsque la même composition est préparée à l'aide d'une amine aliphatique non fluorée telle que

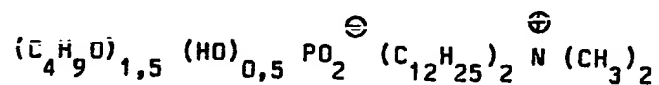
10 l'éthyl-2 hexylamine.

L'utilisation d'une amine fluorée permet d'obtenir des compositions tensio-actives s'extrayant plus difficilement à l'eau. L'avantage principal et industriellement très important est cependant une tendance moins marquée à

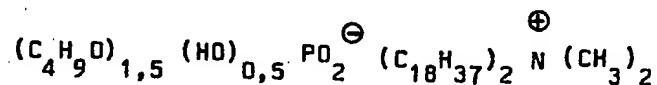
15 l'émulsionnement en présence d'eau.

Les différences de propriétés des compositions préparées selon les deux méthodes sont particulièrement nettes dans le cas des agents tensio-actifs dont l'anion est un butylphosphate. Ceci est illustré par les exemples compara-

20 tifs 5 et 6 concernant :



et les exemples 15 et 16 concernant :



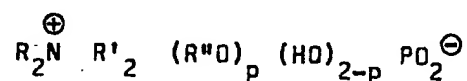
- 28 -

Les deux compositions contenant ces tensio-actifs préparés à l'aide d'éthyl-2 hexylamine (ex. 5 et 15) forment très facilement des émulsions qui sont très longues à se séparer en deux phases. Dans le cas de la préparation en présence de l'amine fluorée (ex. 6 et 16 par exemple) les émulsions éventuellement formées se séparent très facilement en deux phases.

Le même phénomène est perceptible dans le cas des compositions à base d'octylphosphates (ex. 2 et 3).

REVENDECATIONS

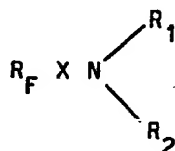
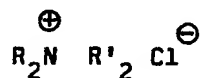
- 1 - Composition de démoillage utilisée pour le déplacement d'eau liquide constituée d'un chlorofluorocarbure liquide à température ambiante contenant un agent tensio-actif répondant à la formule :



dans laquelle :

- R est un groupe alcoyle en C₆ - C₁₈
 R' est un groupe alcoyle en C₁ à C₂
 10 R'' est un groupe alcoyle en C₁ à C₁₈
 p est une valeur comprise entre 1 et 2

caractérisée en ce que la composition tensio-active est préparée par mélange des trois constituants suivants :



- où R_F représente une chaîne alcoyle perfluorée, linéaire ou ramifiée de formule C_qF_{2q+1} dans laquelle q est un nombre entier compris entre 2 et 20 et où X est un groupe de liaison bivalent éventuellement partiellement halogéné et R₁ et R₂ un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ou un radical hydroxy-

- 30 -

alcoyle.

2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le chlorofluorocarbure est le trichloro 1,1,2 trifluoro 1,2,2 éthane.

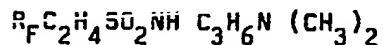
5 3 - Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la partie cationique de l'agent tensio-actif est le cation didodécyldiméthyl ammonium ou des mélanges d'homologues contenant principalement ce cation.

10 4 - Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la partie cationique de l'agent tensio-actif est le cation dioctadécyldiméthyl ammonium ou des mélanges d'homologues contenant principalement ce cation.

15 5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'acide alcoylphosphorique est un mélange des acides monobutyl et dibutylphosphorique.

6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'acide alcoylphosphorique est un mélange des acides mono-octyl et dioctylphosphorique.

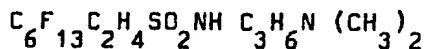
20 7 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'amine fluorée répond à la formule :



où R_F a la signification décrite dans la revendication 1.

8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'amine fluorée répond à la formule :

25



- 31 -

9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle contient 0,05 à 5 g de matière tensioactive par litre de composition.

10 - Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 pour le séchage de surfaces d'articles solides.